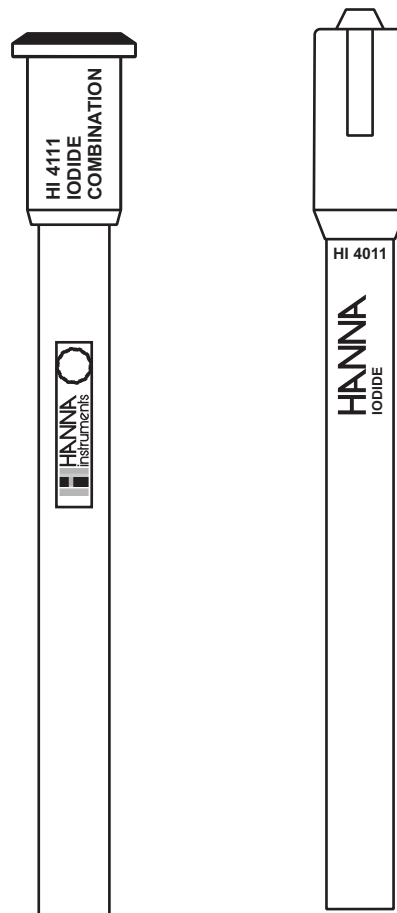
MAN4111PT 05/08R1

GARANTIA

Os eléctrodos de Iões Específicos da Hanna Instruments possuem garantia para defeitos em materiais e manufactura durante 6 meses a partir da data de compra, desde que utilizados para a sua finalidade e mantidos de acordo com as instruções. Se não funcionam na primeira utilização, contacte imediatamente o seu revendedor. Danos devidos a acidentes, má utilização, má aplicação, padronização ou falta de manutenção prescrita, não são cobertos pela garantia.

A Hanna Instruments reserva-se o direito de modificar o desenho, construção ou aparência dos seus produtos sem aviso prévio.

---

www.hannacom.pt

Manual de Instruções

HI 4011 Meia-Célula
HI 4111 Combinado

Eléctrodo de Iões Específicos de Iodeto

HI 4011 Meia-célula de Iodeto
HI 4111 Eléctrodo combinado de Iodeto

I. Introdução:

O HI 4011 e o HI 4111 da Hanna são eléctrodos de iões específicos desenhados para a medição de iodeto em soluções aquosas. O HI 4011 é um sensor de estado sólido de meia-célula, que requer uma referência separada. O HI 4111 é um eléctrodo de iões específicos combinado.

II. Especificações

Tipo: Eléctrodo de Estado Sólido com uma pastilha de Iodeto de prata.

Iões medidos: Iodeto (I^-)

Gama de medição: 1.0 M a 1 X 10^{-7}M
127,000 a 0.01 ppm

Iões inteferentes: Cianeto e Mercúrio devem estar ausentes. Soluções fortemente redutoras destruirão a membrana. O rácio do ião interferente para I^- deve ser menor que o rácio abaixo indicado:
`
500 para Br^- Brometo
500 para Cl^- Cloreto

Temperatura de funcionamento: 0-80°C

pH de funcionamento: 2.0-13.0 pH

Dimensões: 12 mm (OD) X 120 mm inserção nominal

Ligação: BNC

XV. Tabelas de Conversão

Para I^-	Multiplique por
Moles/L (M) para ppm (mg/L)	1.269 x 10^5
ppm (mg/L) para M (moles/L)	7.88 x 10^{-6}

Titulação

Pode ser utilizado um eléctrodo de iodeto, como um indicador que segue o progresso e detecta o endpoint de uma titulação de iodeto, que contém amostras com nitrato de prata. O eléctrodo pode ser utilizado em amostras coloridas, ou amostras com força iónica alta ou variável, para aumentar a precisão da determinação. Durante a titulação, o sensor segue a diminuição na concentração de Iodeto, enquanto são adicionadas pequenas quantidades de titulante de nitrato de prata. A prata reage com os iões de iodeto formando um precipitado de iodeto de prata. No end point estequiométrico, ocorre uma grande alteração no mV. As medições podem ser automatizadas, utilizando um Titulador HI 901 da Hanna, ou tituladas manualmente.

XIII. pH

O HI 4111 e o HI 4011 podem ser utilizados em soluções com valores entre 2 e 13. As amostras que se encontram para além desta gama devem ser ajustadas.

XIV. Armazenamento e Cuidados dos sensores HI 4011 e HI 4111

O sensor HI 4011 pode ser armazenado em padrões muito diluídos ($<10^{-3}$M) por breves períodos de tempo e devem ser armazenados com a tampa de protecção, quando não utilizados.

O eléctrodo de combinação HI 4111 pode ser deixado em padrões diluídos ($<10^{-3}$ M), durante curtos períodos de tempo.

Para armazenamento a longo tempo, o eléctrodo deve ser drenado e lavado de sais com água destilada ou desionazada. Desaperte a tampa superior e mova a manga externa pelo cabo acima. Embrulhe a junção cerâmica na haste interna com Parafilm® ou outro selante. Coloque a tampa de protecção fornecida, sobre a membrana do sensor. Armazene o eléctrodo desmontado e seco na caixa de armazenamento, fornecida com o eléctrodo.

III. Teoria de Funcionamento:

Os eléctrodos de Iodeto HI 4011 ou HI 4111 são aparelhos potenciométricos utilizados para a determinação rápida de iões de iodeto livre em produtos alimentares, plantas e como indicador em titulações. O eléctrodo funciona como um sensor ou condutor iónico. O HI 4011 requer um eléctrodo de referência separado, para completar o seu circuito electrónico. O HI 4111 incorpora um eléctrodo de referência. A pastilha de iodeto de prata é praticamente insolúvel nas soluções de teste em medição e produz uma alteração potencial, devido a alterações na actividade de iões de cádmio da amostra. Quando a força iónica da amostra é fixada pela adição de ISA, a voltagem é proporcional à concentração de iões de iodeto na solução e o eléctrodo segue a equação de Nernst.

$E = E_a + 2.3\ RT/nF$ registo $A_{ião}$

E= potencial observado

E_a= voltagens referência e fixas internamente

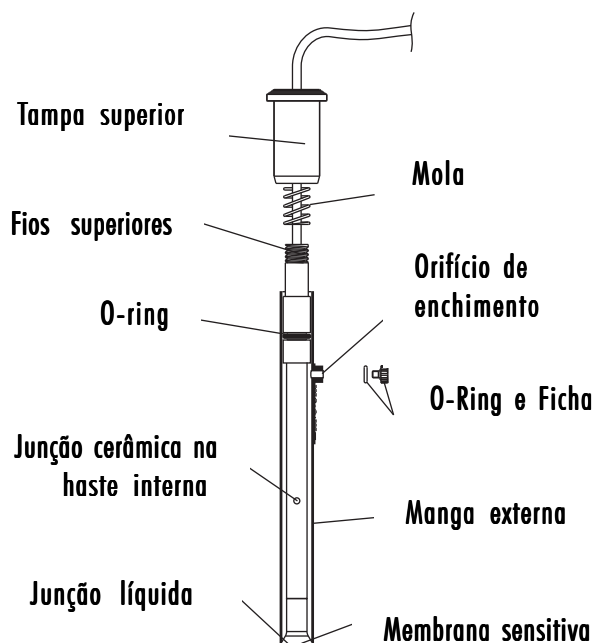
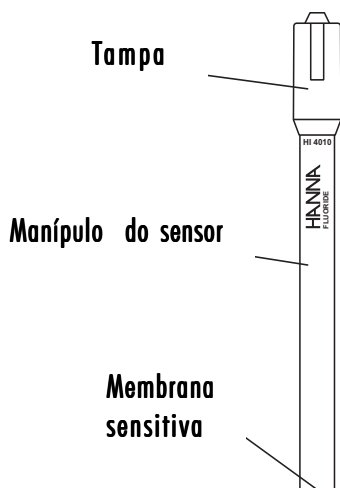
R= constante de gás (8.314 volt coulomb/K Mole)

n= Carga no ião (1-)

A_i=actividade de iões na amostra

T= temperatura absoluta em K

F= constante Faraday (9.648×10^4 coulomb/mole)

IV. Elementos do desenho dos eléctrodos HI 4011e HI 4111

XII. Outras técnicas de Medição

Adição conhecida (para I^-)

Uma concentração desconhecida pode ser determinada, adicionando uma quantidade conhecida (volume e concentração) de ião a um volume conhecido da amostra. Esta técnica é denominada Adição Conhecida. O método pode usar um slope de sensor ideal, mas os slopes determinados actualmente na temperatura da medição devem ser usados, se conhecidos. O volume e a concentração do padrão adicionado, pode causar uma alteração de mV de pelo menos 30 mV. Este método é pré-programado com o medidor da Hanna HI 4222 pH/ISE/mV, o que simplifica muito o método. O método funciona bem para amostras com altas forças iónicas.

Exemplo: A determinação de ião de iodeto em amostras com concentrações menores que 5 X 10 $^{-4}$ M, usando adição conhecida.

1. Uma amostra de 50 mL de concentração conhecida (Vsample) é colocada num copo plástico limpo com um sensor de iodeto. São adicionados 2 mL de HI 4000-00 ISA (V_{ISA}) à amostra de 50 mL e misturados. O valor de mV estável (mV 1) é registado.
2. Adicione 10 mL (Vstd) de padrão 10^{-2}M (Cstd) ao copo e o valor de mV diminui. A concentração de iodeto desconhecida na amostra original (Csample) pode ser determinada pela seguinte equação.

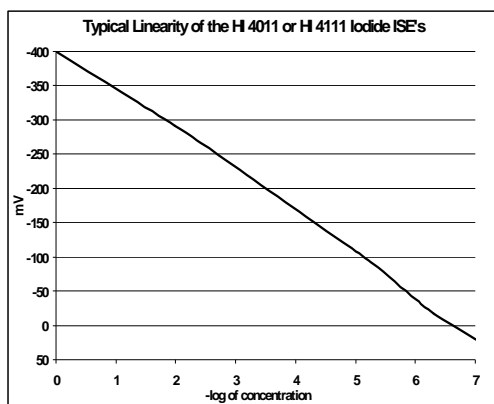
$$C_{\text{sample}} = \frac{C_{\text{standard}} V_{\text{standard}}}{(V_T)10^{\Delta E/S} - (V_{S'})} \left(\frac{V_{S'}}{V_{\text{sample}}} \right)$$

$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{standard}} + V_{\text{ISA}}) = V_{\text{T}}$$

$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{ISA}}) = V_{S'}$$

3. O procedimento pode ser repetido com a adição de um segundo padrão, para verificar o slope e funcionamento do método.

Procedimento

1) Siga as secções VIII e IX para preparar os sensores para a medição.
2) Siga a secção VI para preparar os padrões/soluções. Os padrões devem estar dentro da gama de interesse.
   2 mL de HI 4000-00 ISA são adicionados a 100 mL de ambas as amostras e padrões. Adicione a barra de agitação e misture, antes de efectuar medições.
3) Siga a secção VII, Guia Geral, para optimizar a programação de teste.
4) Durante a calibração, é melhor iniciar primeiro com amostras de concentrações mais baixas. Aguarde por uma medição estável, antes de registar valores. Em concentrações mais baixas, são necessários equilíbrios mais longos.
5) Para prevenir o transporte e contaminação de amostras, enxague os sensores com água desionizada e seque cuidadosamente entre amostras.

V. Equipamento necessário:

- Eléctrodo de junção dupla da Hanna HI 5315, com solução de enchimento HI 7072, para HI 4011.
- Medidor de pH/ISE/mV da Hanna HI 4222 ou outro medidor de iões ou pH/mV adequado. (Nota: papel milimétrico/linear é útil se não estiver disponível um medidor ISE (ião)).
- O agitador magnético da Hanna HI 180 ou equivalente com barras de agitação (HI 731320). (Nota: isole os copos do aquecimento do motor do agitador, colocando material isolante, como espuma ou cortiça entre eles).
- Suporte de eléctrodo da Hanna HI 76404, ou equivalente.
- Copos plásticos (HI 740036P) ou outro recipiente de medição adequado.

VI. Soluções necessárias para medições de Iodeto

Padrão de Iodeto 0.1 M , 500 mL	HI 4011-01
ISA, 500 mL	HI 4000-00

Para soluções Molar:
Usando pipetas volumétricas e utensílios de vidro faz com que as diluições em série aproximadamente quebrem a concentração das amostras. Os padrões com concentrações < 10^{-3} M devem ser preparados diariamente.
Dois mL de ISA da Hanna para Eléctrodos de Haleto (HI 4000-00) devem ser adicionados a 100 mL de amostra ou padrão.
Para soluções ppm:
Prepare padrão de iodeto 1269 ppm diluindo HI 4011-01: Coloque com a pipeta, 100 mL de padrão num frasco volumétrico com 1 litro. Adicione água desionizada ao volume. Usando pipetas volumétricas adicionais e utensílios de vidro faz com que as diluições em série deste padrão de 1269 ppm aproximadamente quebrem a concentração das amostras. Os padrões com concentrações < 127 ppm, devem ser prepardos diaramente.
Devem ser adicionados 2 mL de ISA da Hanna para Eléctrodos de Haleto (HI 4000-00) deve ser adicionado a 100 mL de amostra ou padrão.

VII. Guias Gerais

- Os padrões de calibração e as soluções de amostras devem ter a mesma força iónica. Deve ser adicionado ISA a ambos, padrão e amostra no mesmo rácio. A dose normal é 1 parte de ISA para 50 partes de padrão.
- As amostras concentradas (>1 M) devem ser diluídas antes da medição. Multiplique o resultado final pelo factor de diluição correspondente.
- Para amostras de alta força iónica, prepare os padrões com força iónica idêntica, aumentando a quantidade de ISA usada, ou use adição ou titulação do padrão.
- Os padrões de calibração e soluções de amostras devem estar à mesma temperatura.
- O agitador magnético pode gerar calor. Isole termicamente o copo, que contém padrão ou amostra, do agitador magnético, colocando cortiça ou outra folha isolante, entre o copo e o disco de agitação.
- Os padrões de calibração e soluções de amostra devem ser agitados à mesma taxa, usando barras de agitação TFE de tamanho idêntico.
- Enxague os eléctrodos com água destilada ou desionizada entre amostras e seque cuidadosamente com um toalhete de laboratório, ou outro absorvente descartável. Não esfregue os eléctrodos.
- Pré-mergulhando o sensor de iodeto num padrão diluído, optimizará a resposta. Use concentrações a aproximadamente 10^{-3} M ou menos.
- A superfície da pastilha arranhada, corroída ou oxidada pode causar deriva, uma perda de resposta de nível baixo, ou uma reprodutibilidade pobre. A resposta óptima pode ser restaurada, removendo a superfície danificada com a tira microabrasiva HI 4000-70. Use luvas para proteger a pele. O pó de cádmio é tóxico.
- Evite grandes alterações na temperatura (choque térmico), pois pode danificar o sensor.
- Podem-se formar bolhas de gás, da gaseificação da solução, devida à alteração da temperatura. Bata ligeiramente o corpo do sensor, para as desalojar da membrana sensível.

- Se a membrana está danificada, a resposta torna-se extremamente lenta ou se o slope do eléctrodo diminui significativamente, e os procedimentos acima não ajudaram, o sensor (ou módulo) deve ser substituído.

XI. Medição e Calibração Directa

Este método é um procedimento simples para medir muitas amostras. Um medidor de leitura ISE directa (HI 4222 ou equivalente) determina a concentração do decsonhecido por uma leitura directa, após calibrar o medidor com os padrões. O medidor é calibrado com um ou dois padrões acabados de fazer, na gama de medição linear dos desconhecidos. Em regiões não lineares, são necessários mais padrões de calibração. Os desconhecidos são lidos directamente.

Em níveis muito baixos de iodeto, devem ser empregues precauções especiais para medições reprodutíveis. A água utilizada para os padrões deve ser livre de iodeto e os sensores e os utensílios de vidro devem ser repetidamente enxaguados com esta água, para prevenir o transporte. Aconselha-se a utilização de água desgaseificada em padrões de menor concentração, para prevenir a oxidação do iodeto para iodo. Nesta região, são necessários mais pontos de calibração, e a calibração necessitará de ser repetida com mais frequência.

Pode ser utilizado um medidor de pH/mV no modo de mV, com papel milimétrico. Dois ou mais padrões acabados de fazer, que se encontram na gama de medição dos desconhecidos, são medidos em modo mV no medidor.

Estes valores são impressos no papel milimétrico e os pontos são ligados, criando uma linha curva. Quando as amostras são medidas, os seus valores mV, são convertidos para a concentração, seguindo o mV para o eixo de concentração na impressão.

IX. Verificação Rápida do Slope do Eléctrodo

- Ligue os sensores ao medidor pH/mV/ISE.
- Coloque o medidor em modo mV.
- Coloque 100 mL de água desionizada num copo com barra de agitação.
- Coloque os eléctrodos na amostra preparada.
- Adicione 1 mL de padrão 0.1 M (12690 ppm) ao copo. Registe o valor de mV quando estável.
- Adicione mais 10 mL de padrão à solução. Registe o mV quando a leitura estabilizou. Este valor deve ser menor que o anteriormente registado (mais negativo).
- Determine a diferença entre os dois valores mV. Um valor aceitável para este slope é -56 $\pm$ 4 mV.

X. Acção correctiva

- Verifique se a tampa protectora foi removida (HI 4011).
- Verifique se a película plástica foi removida da haste interna (HI 4111).
- Verifique se os eléctrodos estão adequadamente ligados ao medidor e se o medidor está ligado.
- Verifique se o padrão foi correctamente armazenado. Volte a fazer os padrões, se necessário.
- Se o slope do sensor não se encontra na janela de slope sugerida, mergulhando o sensor num padrão, pode resolver o problema. ($<10^{-3}$ M Iodeto ou padrão <126 ppm).
- Uma superfície sensitiva arranhada, corroída ou oxidada pode ser polida com a tira de polimento HI 4000-70. Corte aproximadamente 2,5 cm da tira abrasiva. Use luvas de protecção. Molhe o lado fosco com água desionizada e coloque sobre a membrana danificada do eléctrodo. Coloque o seu polegar com luva contra a tira e rode para trás e para a frente, aplicando uma pressão leve. Continue a polir até estar satisfeito com a superfície. Se aparecerem depósitos escuros na tira de polimento, mova o papel ligeiramente e continue a polir.

<u>HI 4011</u>

- Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor.
- Prepare o eléctrodo de referência HI 5315, enchendo o reservatório do eléctrodo com solução de enchimento, HI 7072.
- Coloque o sensor e os eléctrodos de referência no suporte de eléctrodo e ligue os conectores do cabo ao medidor.

<u>HI 4111</u>

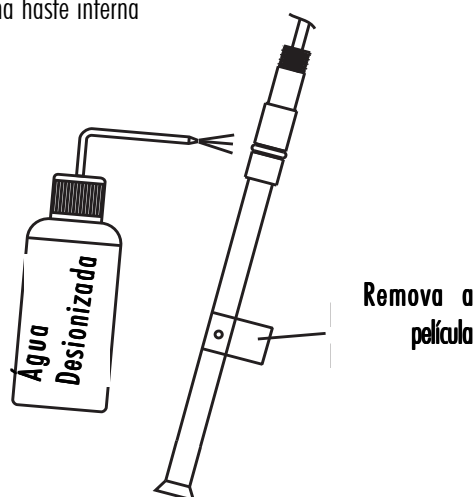
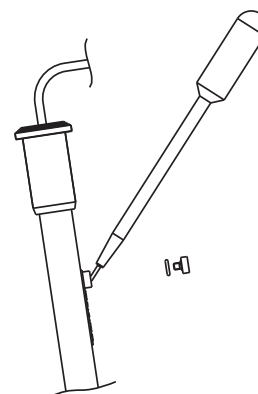
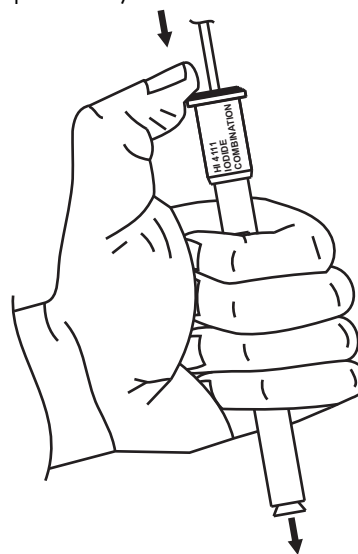
- Remova o invólucro plástico de protecção que cobre a junção cerâmica, antes de montar o sensor pela primeira vez.
- Deve ser adicionada solução de enchimento referência HI 7072 diariamente, ao reservatório electrolítico, antes de utilização do eléctrodo.
- Durante a medição utilize sempre o eléctrodo, com o orifício de enchimento aberto.
- Durante a utilização normal, a solução de enchimento drenará lentamente pela punção da junção em cone, na parte inferior do eléctrodo. Perdas excessivas (>4 cm em 24 horas) não são normais. Se isto ocorrer, verifique se a tampa está apertada e se o interface entre o cone interno e o corpo exterior não possuem detritos.
- Adicione solução de enchimento diariamente, para manter uma boa pressão. Para uma resposta óptima, este nível deve ser mantido e não permitir que desça mais do que 2-3 cm abaixo do orifício de enchimento. A solução de enchimento deve cobrir a cerâmica que se encontra na haste interna.
- Se ocorre uma medição errada, verifique se existe matéria estranha presa próximo do cone interno. Drene e volte a encher com solução fresca.

VIII. Preparação do eléctrodo

HI 4011

1. Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor
2. Prepare o eléctrodo de referência enchendo o reservatório electrolítico externo com HI 7072.
4. Coloque o sensor e eléctrodos de referência no suporte de eléctrodo e ligue os cabos de ligação ao medidor.

HI 4111

1. Retire a película que se encontra por cima da junção cerâmica, na haste interna e deite-a fora. Isto apenas se utiliza para transporte ou armazenamento a longo termo.
2. Enxague a haste interna com água desionizada assegurando-se que molha o o-ring que se encontra na haste interna

3. Volte a montar o eléctrodo, empurrando cuidadosamente o conjunto interior para dentro do corpo exterior, deslizando a mola pelo cabo, e apertando a tampa no seu local.
4. Remova a tampa do orifício de enchimento e o-ring, no tubo do orifíco de enchimento.
5. Usando uma pipeta a conta-gotas fornecida, adicione algumas gotas de solução de enchimento HI 7072 ao eléctrodo, molhando o o-ring e lavando a câmara de solução de enchimento.

6. Segurando no corpo do eléctrodo, pressione cuidadosamente a tampa superior com o seu polegar. Isto permite que a solução de enchimento se drene do corpo. Solte a tampa e verifique se o eléctrodo volta à sua posição original (pode ter que intervir minimamente para que tal ocorra).

7. Aperte a tampa do eléctrodo ao corpo e encha o corpo do eléctrodo, até que o volume da solução de enchimento esteja mesmo abaixo do orifício de enchimento.
8. Coloque o eléctrodo num suporte de eléctrodo da Hanna HI 76404 (ou equivalente) e ligue a ficha ao medidor.